

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JPC3/16714

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年12月18日

出願番号  
Application Number: 特願2003-421079

[ST. 10/C]: [JP2003-421079]

出願人  
Applicant(s): 日本碍子株式会社

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

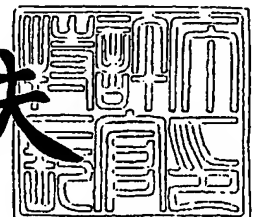
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3007338

【書類名】 特許願  
【整理番号】 WP04559  
【提出日】 平成15年12月18日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C09D 1/00  
C09D 7/00  
B01J 35/04

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 平井 貞昭

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県香取郡神崎町武田 2 0 番 8 号 サンゴバン・ティーエム株式会社内  
【氏名】 城木 佳宏

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県香取郡神崎町武田 2 0 番 8 号 サンゴバン・ティーエム株式会社内  
【氏名】 藤井 幹也

【特許出願人】  
【識別番号】 000004064  
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088616  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003- 2775  
【出願日】 平成15年 1月 9日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009689  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9001231

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

タップかさ密度が  $1.3 \text{ g/cm}^3$  以上である主成分としてのコーゼライト粉末と、水とを含んでなるコート材。

**【請求項 2】**

前記コーゼライト粉末の平均粒子径が  $20 \sim 55 \mu\text{m}$  であり、かつ、粒子径が  $44 \mu\text{m}$  以下である粉末成分の、前記コーゼライト粉末全体に対する含有割合が 80 質量% 以下である請求項 1 に記載のコート材。

**【請求項 3】**

前記コーゼライト粉末の平均粒子径が  $25 \sim 55 \mu\text{m}$  である請求項 2 に記載のコート材。

**【請求項 4】**

平均粒子径が  $20 \sim 55 \mu\text{m}$  であり、かつ、粒子径が  $44 \mu\text{m}$  以下である粉末成分の、粉末全体に対する含有割合が 80 質量% 以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材。

**【請求項 5】**

前記セラミックス粉末の平均粒子径が  $25 \sim 55 \mu\text{m}$  である請求項 4 に記載のコート材。

**【請求項 6】**

セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる請求項 1～5 のいずれか一項に記載のコート材。

**【請求項 7】**

セラミックスからなる、所定形状を有する多孔質体の表面に塗布した後、乾燥及び／又は焼成することにより、前記多孔質体の表面に外壁を形成するために用いられる請求項 1～6 のいずれか一項に記載のコート材。

**【請求項 8】**

隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、セラミックス粉末を主成分とする多孔質体からなる外壁とを備えてなるセラミックスハニカム構造体であって、前記外壁の表面粗さ  $R_a$  が  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  であるセラミックスハニカム構造体。

**【請求項 9】**

前記外壁を構成する前記セラミックス粉末が、タップかさ密度が  $1.3 \text{ g/cm}^3$  以上のコーゼライト粉末である請求項 8 に記載のセラミックスハニカム構造体。

**【請求項 10】**

前記外壁を構成する前記セラミックス粉末の平均粒子径が  $20 \sim 55 \mu\text{m}$  であり、かつ、粒子径が  $44 \mu\text{m}$  以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する含有割合が 80 質量% 以下である請求項 8 又は 9 に記載のセラミックスハニカム構造体。

**【請求項 11】**

隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのコーゼライト粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、

前記コーゼライト粉末のタップかさ密度が  $1.3 \text{ g/cm}^3$  以上であるセラミックスハニカム構造体の製造方法。

**【請求項 12】**

前記コーゼライト粉末の平均粒子径が  $20 \sim 55 \mu\text{m}$  であり、かつ、粒子径が  $44 \mu\text{m}$  以下である粉末成分の、前記コーゼライト粉末全体に対する含有割合が 80 質量% 以下である請求項 11 に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

**【請求項 13】**

前記コーゼライト粉末の平均粒子径が  $25 \sim 55 \mu\text{m}$  である請求項 12 に記載のセラ

ミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項 14】

隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、

前記セラミックス粉末の平均粒子径が  $20 \sim 55 \mu\text{m}$  であり、かつ、前記セラミックス粉末に含まれる、その粒子径が  $44 \mu\text{m}$  以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する割合が、80質量%以下であるセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項 15】

前記セラミックス粉末の平均粒子径が  $25 \sim 55 \mu\text{m}$  である請求項 14 に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項 16】

前記コート材が、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる請求項 11～15 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】コート材、セラミックスハニカム構造体及びその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、コート材、セラミックスハニカム構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法に関し、更に詳しくは、多孔質体等の表面に形成される塗工壁（外壁）におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができるコート材、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離が有効に防止されたセラミックスハニカム構造体、及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、自動車の排ガス中の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）及び炭化水素（ $\text{HC}$ : Hydro Carbon）等を浄化する触媒を担持するための触媒担体として、或いは排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子を捕集するためのフィルタとして、セラミックスからなるハニカム構造体（セラミックスハニカム構造体）が用いられている。

## 【0003】

このようなハニカム構造体は、流体の流路となる複数のセルを有する多孔質体からなる、ハニカム形状のセル構造体を備えてなるものである。また、このセル構造体を構成する複数のセルの内部（セルを区画する隔壁）に触媒液を含浸させ、乾燥し、焼き付けることによって触媒を担持させることができ、触媒体として用いることができる。

## 【0004】

年々強化される排ガス規制に対応しなければならない近年にあつては、低燃費化・高出力化の要請から、触媒担体及びフィルタの圧力損失を低減するとともに、排ガス浄化効率の向上が要求されている。このような要求に応えるためには、セルを区画する隔壁を薄くして圧力損失を低減するとともに、エンジン始動後に早期に触媒を活性化させ浄化性能を向上させる必要がある。

## 【0005】

一方、トラックやバス等の排気量が大きい大型車両に搭載するために、大型のセラミックスハニカム構造体の需要が多い。従って、薄壁かつ高気孔率の大型セラミックスハニカム構造体を、簡易かつ歩留り良好に製造し提供することが産業界から要請されている。

## 【0006】

このような構造的特徴を有するセラミックスハニカム構造体は、隔壁が薄く、高気孔率であるが故に、機械的強度が低いという問題がある。そこで、大型のセラミックスハニカム構造体においては、機械的強度を向上させ、使用時の変形や破損等を防止するために、補強手段を配設することが行われている。例えば、図2に示すように、ハニカム構造のセル構造体1の外周に外壁5を設ける、又は所定の補強材料等により構成された補強層（被覆層）を配設する等により、セラミックスハニカム構造体の機械的強度を向上させる方法等が提案されている（例えば、特許文献1～5参照）。

## 【0007】

しかしながら、上述の方法によれば、例えばセル構造体の外周に設けられた外壁にクラックが発生したり、外壁自体が剥れたりする場合があります。セラミックスハニカム構造体の機械的強度が低下するという問題がある。更に、このように外壁にクラックが発生したセラミックスハニカム構造体の隔壁に触媒を担持させようとする、触媒を担持する工程においてクラックより触媒液が漏出してしまふという問題もある。また、セル構造体の外周にコート材を塗布するに際しても、塗布したコート材の濡れ性が悪く、剥れ易い等、必ずしも塗工性が良好ではない場合があります。製造歩留りが低いといった問題がある。

【特許文献1】特公昭51-44713号公報

【特許文献2】実開昭50-48858号公報

【特許文献3】実開昭53-133860号公報

【特許文献4】実開昭63-144836号公報

【特許文献5】特許第2613729号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に塗工壁（外壁）を形成することができるコート材、及び外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いセラミックスハニカム構造体、並びに外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いセラミックスハニカム構造体を歩留り良好に製造することが可能なセラミックスハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

即ち、本発明によれば、以下に示すコート材、セラミックスハニカム構造体、及びセラミックスハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0010】

[1] タップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上である主成分としてのコーージェライト粉末と、水とを含んでなるコート材（以下、「第一のコート材」ともいう）。

【0011】

[2] 前記コーージェライト粉末の平均粒子径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記コーージェライト粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である前記[1]に記載のコート材。

【0012】

[3] 前記コーージェライト粉末の平均粒子径が $25 \sim 55 \mu\text{m}$ である前記[2]に記載のコート材。

【0013】

[4] 平均粒子径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材（以下、「第二のコート材」ともいう）。

【0014】

[5] 前記セラミックス粉末の平均粒子径が $25 \sim 55 \mu\text{m}$ である前記[4]に記載のコート材。

【0015】

[6] セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる前記[1]～[5]のいずれかに記載のコート材。

【0016】

[7] セラミックスからなる、所定形状を有する多孔質体の表面に塗布した後、乾燥及び/又は焼成することにより、前記多孔質体の表面に外壁を形成するために用いられる前記[1]～[6]のいずれかに記載のコート材。

【0017】

[8] 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、セラミックス粉末を主成分とする多孔質体からなる外壁とを備えてなるセラミックスハニカム構造体であって、前記外壁の表面粗さ $R_a$ が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であるセラミックスハニカム構造体。

【0018】

[9] 前記外壁を構成する前記セラミックス粉末が、タップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上のコーージェライト粉末である前記[8]に記載のセラミックスハニカム構造体。

【0019】

[10] 前記外壁を構成する前記セラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する含

有割合が80質量%以下である前記[8]又は[9]に記載のセラミックスハニカム構造体。

【0020】

[11] 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのコーゼライト粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、前記コーゼライト粉末のタップかさ密度が $1.3\text{ g/cm}^3$ 以上であるセラミックスハニカム構造体の製造方法（以下、「第一のセラミックスハニカム構造体の製造方法」ともいう）。

【0021】

[12] 前記コーゼライト粉末の平均粒子径が $20\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記コーゼライト粉末全体に対する含有割合が80質量%以下である前記[11]に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【0022】

[13] 前記コーゼライト粉末の平均粒子径が $25\sim55\mu\text{m}$ である前記[12]に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【0023】

[14] 隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布した前記コート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、前記セラミックス粉末の平均粒子径が $20\sim55\mu\text{m}$ であり、かつ、前記セラミックス粉末に含まれる、その粒子径が $44\mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記セラミックス粉末全体に対する割合が、80質量%以下であるセラミックスハニカム構造体の製造方法（以下、「第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法」ともいう）。

【0024】

[15] 前記セラミックス粉末の平均粒子径が $25\sim55\mu\text{m}$ である前記[14]に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【0025】

[16] 前記コート材が、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなる前記[11]～[15]のいずれかに記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【発明の効果】

【0026】

本発明のコート材は、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に塗工壁（外壁）を形成することができるという効果を奏するものである。

【0027】

また、本発明のセラミックスハニカム構造体は、外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いという効果を奏するものである。

【0028】

また、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法は、外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いセラミックスハニカム構造体を歩留り良好に製造することが可能であるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。なお、本明細書において、単に「本発明のコート材」というときは、第一及び第二のコート材のいずれ

をも指し示し、また、単に「本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法」というときは、第一及び第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法のいずれをも指し示す。

#### 【0030】

本発明者らは、例えばセラミックスからなる多孔質体は、その表面に塗布されたコート材に含まれる水分を急速に奪い易く、塗布されたコート材により形成された層（コート層、塗工層）内の各部位で水分含有率差が発生し易くなることを見出した。即ち、これに起因して、（１）コート層内の各部位で収縮率に差が生じて外壁にクラック等が発生し易く、また、（２）コート材の粘度が急激に上昇してその塗工性が低下してしまうことを見出し、コート材に主成分として含まれるセラミックス粉末（コーゼライト粉末）の特性を規定して、多孔質体への急激な水分の移動を抑制等することにより本発明を完成するに至った。

#### 【0031】

本発明の第一のコート材は、タップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上である主成分としてのコーゼライト粉末と、水とを含んでなるものである。このように、タップかさ密度が前記数値以上である主成分としてのコーゼライト粉末と、水とを含んでなる本発明の実施形態である第一のコート材を、例えばセラミックスからなる多孔質体の外周表面等を被覆するように塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、このコート層に含まれる水分の一部が多孔質体に吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるコーゼライト粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、多孔質体への更なる水分の吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

#### 【0032】

また、形成された緻密層が、多孔質体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、本発明の第一のコート材を用いれば、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、不具合のない外壁を、高い歩留りで良好に形成することができる。

#### 【0033】

第一のコート材に主成分として含まれるコーゼライト粉末のタップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 未満であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に高い歩留りで良好に外壁を形成するといった観点からは、コーゼライト粉末のタップかさ密度は $1.34 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $1.39 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが更に好ましい。

#### 【0034】

本発明の第一のコート材においてはコーゼライト粉末のタップかさ密度の上限値については特に限定されないが、実質的な取扱い性等を考慮すると $1.50 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましい。また、本明細書において、「主成分としてのコーゼライト粉末」というときの「主成分」とは、コート材に含まれる成分のうち、コーゼライト粉末の組成比率が最も高いことを意味し、具体的には50質量%以上であり、60質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることが更に好ましい。なお、本発明の第一のコート材は、その効果、調製の容易さ、及びコスト等の観点から、本質的に、所定のタップかさ密度である主成分としてのコーゼライト粉末と、水とからなるものであることが好ましい。

#### 【0035】

また、第一のコート材においては、コート材に含まれるコーゼライト粉末の平均粒子



径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、その粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、コーゼライト粉末全体に対する含有割合（以下、単に「 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合A」と略記する）が80質量%以下であることが好ましく、平均粒子径が $25 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aが80質量%以下であることが更に好ましく、平均粒子径が $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aが78質量%以下であることが特に好ましい。このように、コーゼライト粉末の平均粒子径と $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aを、タップかさ密度と同時に規定することにより、多孔質体への水分の吸収が更に効果的に抑制され、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が更に生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が更に生じ難くなるといった効果を奏する。特に、コーゼライト粉末の平均粒子径が $25 \sim 55 \mu\text{m}$ であると、例えば $80^\circ\text{C}$ 以上の加熱状況下で急速に乾燥した場合であってもクラック等の不具合の生じ難い外壁を形成することができ、生産性向上の観点からも好ましい。

#### 【0036】

コーゼライト粉末の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要が生じたりするために好ましくなく、 $55 \mu\text{m}$ 超であると、コート材がスラリー状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化する場合があるために好ましくない。また、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aが80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aの下限值については特に限定されないが、多孔質体のコート材が塗布された面においてコーゼライト粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。

#### 【0037】

次に、本発明の第二のコート材について説明する。本発明の第二のコート材は、平均粒子径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、粉末全体に対する含有割合（以下、単に「 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合B」と略記する）が80質量%以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるものである。

#### 【0038】

平均粒子径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが80質量%以下である主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなる第二のコート材を、例えばセラミックスからなる多孔質体の外周表面等を被覆するように塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、このコート層に含まれる水分の一部が多孔質体に吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるセラミックス粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、多孔質体への更なる水分の吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

#### 【0039】

また、形成された緻密層が、多孔質体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、不具合のない外壁を、高い歩留りで良好に形成することができる。

#### 【0040】

主成分として含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要が生じたりするために好ましくなく、 $55 \mu\text{m}$ 超であると、コート材がスラリー

一状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化する場合があるために好ましくない。また、 $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、本実施形態においては、 $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bの下限值については特に限定されないが、多孔質体のコート材が塗布された面においてセラミックス粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。なお、本明細書において、「主成分としてのセラミックス（又はコーゼライト）粉末」というときの「主成分」とは、コート材に含まれる成分のうち、セラミックス（又はコーゼライト）粉末の組成比率が最も高いことを意味し、具体的には50質量%以上であり、60質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることが更に好ましい。なお、本発明の第二のコート材は、その効果、調製の容易さ、及びコスト等の観点から、本質的に、所定の平均粒子径、かつ、 $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが所定の割合である主成分としてのセラミックス粉末と、水とからなるものであることが好ましい。

#### 【0041】

外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に歩留り良好に外壁を形成するといった観点からは、セラミックス粉末の平均粒子径が $25\sim 55\mu\text{m}$ であり、かつ、 $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが80質量%以下であることが好ましく、平均粒子径が $30\sim 50\mu\text{m}$ であり、かつ、 $44\mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが78質量%以下であることが更に好ましい。特に、セラミックス粉末の平均粒子径が $25\sim 55\mu\text{m}$ であると、例えば $80^\circ\text{C}$ 以上の加熱状況下で急速に乾燥した場合であってもクラック等の不具合の生じ難い外壁を形成することができ、生産性向上の観点からも好ましい。

#### 【0042】

更に、本発明の第二のコート材に含まれるセラミックス粉末としては、コーゼライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、若しくはチタニア等のセラミックスからなる粉末、又はこれらの2種以上を組み合わせてなる粉末を挙げることができ、コート材が塗布される多孔質体の材質（セラミックスの種類）に合わせて適宜選択することで多孔質体とコート材との親和性を向上させることができる。

#### 【0043】

本発明のコート材は、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなるものであることが好ましい。セラミックスファイバを含ませることにより、例えばセラミックスからなる多孔質体の表面に形成される外壁を高強度にすることができ、塗布したコート材を高温で乾燥等した場合にもクラックの発生等をより効果的に防止することができるために好ましい。また、シリカゾルやアルミナゾル等のコロイド状酸化物を含ませることにより、乾燥・脱水することによりセラミックス粉末（又はコーゼライト粉末）と結合した、耐熱性等に優れた強固な外壁を形成することができる。特に、シリカゾルやアルミナゾルは、 $150^\circ\text{C}$ 以上で乾燥することによって不可逆的な結合をすることから、外壁を化学耐久性にも優れたものとすることができる。なお、セラミックスファイバとしては、アルミノシリケートや炭化珪素等からなるものを好適例として挙げることができる。

#### 【0044】

本発明のコート材は、多孔質体の外周表面等に塗布した場合において、形成されたコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏するものである。従って、このような効果を奏するという特徴を生かし、セラミックスからなる、所定形状を有する多孔質体の表面に塗布した後、乾燥及び／又は焼成することにより、多孔質体の表面に外壁を形成するために好適に用いられる。

#### 【0045】

本発明のコート材が塗布される多孔質体を構成するセラミックスの種類は特に限定され

ないが、例えば、コーゼライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、又はチタニア等のセラミックスを挙げることができる。更に、多孔質体の形状についても特に限定されないが、例えば図1に示すような、多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成されたセル構造体1等を挙げることができる。

#### 【0046】

図2は、セラミックスハニカム構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。即ち、図1に示すセル構造体1の外周を被覆するように、本発明のコート材を塗布し、これを乾燥及び／又は焼成することにより、図2に示すような、クラックや剥離等の不具合が極めて生じ難い外壁5を、セル構造体1の外周を被覆するように形成することができる。

#### 【0047】

次に、本発明のセラミックスハニカム構造体について説明する。本発明のセラミックスハニカム構造体は、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体と、このセル構造体の外周部を被覆するように配設された、セラミックス粉末を主成分とする多孔質体からなる外壁とを備えてなるセラミックスハニカム構造体であり、その外壁の表面粗さRaが5～50 $\mu\text{m}$ である。即ち、本発明のセラミックスハニカム構造体は、後述する本発明の第一のセラミックスハニカム構造体の製造方法、又は第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法により得ることができるものであり、その際に形成される外壁の表面粗さRaが所定の範囲内である。このため、本発明のセラミックスハニカム構造体は、外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いという効果を奏するものである。なお、本明細書において「セラミックス粉末を主成分とする」とは、外壁に含まれるセラミックス粉末の割合が50質量%以上であることをいい、好ましくは60質量%以上であること、更に好ましくは65質量%以上であることをいう。また、本明細書における「表面粗さRa」とは、JIS B0601「表面粗さ一定義及び表示」による算術平均粗さのことをいう。

#### 【0048】

図1に示すように、セラミックスハニカム構造体の構成要素であるセル構造体1は多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成されている。材質は特に限定されないが、多数の細孔を有する多孔質体であることが必要であるため、通常は、コーゼライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、又はチタニア等のセラミックスからなる焼結体、特に、コーゼライトからなる焼結体が好適に用いられる。コーゼライトからなる焼結体は熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性や機械的強度に優れる点において好ましい。

#### 【0049】

また、図2に示すように、セラミックスハニカム構造体2は、セル構造体1と、このセル構造体1の外周を被覆するように形成された外壁5を備えてなるものである。本発明の実施形態であるセラミックスハニカム構造体2は、その外壁5におけるクラックの発生や剥離等の不具合の発生をより抑止するといった観点からは、外壁5の表面粗さRaが5～45 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、8～40 $\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

#### 【0050】

また、本発明のセラミックスハニカム構造体は、その外壁を構成するセラミックス粉末が、タップかさ密度が1.3g/cm<sup>3</sup>以上のコーゼライト粉末であることが、外壁におけるクラックの発生や剥離等の不具合の発生をより一層効果的に抑止することができるために好ましく、このタップかさ密度は1.34g/cm<sup>3</sup>以上であることが更に好ましく、1.39g/cm<sup>3</sup>以上であることが特に好ましい。なお、本発明のセラミックスハニカム構造体においては、外壁を構成するコーゼライト粉末のタップかさ密度の上限値については特に限定されないが、実質的な取扱い性等を考慮すると1.50g/cm<sup>3</sup>以

下であることが好ましい。

#### 【0051】

また、本発明のセラミックスハニカム構造体は、その外壁を構成するセラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、セラミックス粉末全体に対する含有割合（ $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合B）が80質量%以下であることが、外壁におけるクラックの発生や剥離等の不具合の発生をより一層効果的に抑止することができるために好ましく、平均粒子径が $25 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが80質量%以下であることが更に好ましく、平均粒子径が $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが78質量%以下であることが特に好ましい。なお、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bの下限値については特に限定されないが、50質量%以上であることが好ましい。

#### 【0052】

なお、本発明のセラミックスハニカム構造体の外壁を構成するセラミックス粉末としては、コーゼライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、若しくはチタニア等のセラミックスからなる粉末、又はこれらの2種以上を組み合わせてなる粉末を挙げることができ、コート材が塗布されるセル構造体の材質に合わせて適宜選択することでコート材の親和性を向上させることができる。特に、コーゼライトからなる粉末（コーゼライト粉末）は熱膨張係数が小さく、外壁を、耐熱衝撃性や機械的強度に優れたものとすることができるために好ましい。

#### 【0053】

次に、本発明の第一のセラミックスハニカム構造体の製造方法（以下、単に「第一の製造方法」ともいう）について説明する。本発明の第一セラミックスハニカム構造体の製造方法は、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのコーゼライト粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布したコート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であり、コーゼライト粉末のタップかさ密度が、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上である。以下、その詳細について説明する。

#### 【0054】

図1に示すように、本発明の第一の製造方法で用いることのできるセル構造体1は、多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成されたものである。材質は特に限定されないが、多数の細孔を有する多孔質体であることが必要であるため、通常は、コーゼライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、燐酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、又はチタニア等のセラミックスからなる焼結体、特に、コーゼライトからなる焼結体が好適に用いられる。コーゼライトからなる焼結体は熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性や機械的強度に優れる点において好ましい。なお、セル構造体1の製造方法については後述する。

#### 【0055】

図2に示すように、セラミックスハニカム構造体2は、セル構造体1と、このセル構造体1の外周を被覆するように形成された外壁5を備えてなるものである。本発明の第一の製造方法の一実施形態では、セル構造体1の外周を被覆するように、主成分としてのコーゼライト粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、これを乾燥及び／又は焼成することにより外壁5を形成するが、このとき用いるコート材に主成分として含まれる前述のコーゼライト粉末のタップかさ密度が、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上である。

#### 【0056】

タップかさ密度が前記数値以上である主成分としてのコーゼライト粉末と、水とを含んでなるスラリー状（又はペースト状）のコート材をセル構造体の外周に塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、この多孔質体であるセル構造体に、コート層に含まれる水分の一部が吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるコーゼライト粉末のうちの微細な成分（微粒

子)と粗大な成分(粗粒子)により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、セル構造体による水分の更なる吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

#### 【0057】

また、形成された緻密層が、セル構造体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、本発明の第一の製造方法によれば、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、外壁に不具合のないセラミックスハニカム構造体を高い歩留りで良好に製造することができる。

#### 【0058】

主成分としてコート材に含まれるコーゼライト粉末のタップかさ密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 未満であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に高い歩留りで良好にセラミックスハニカム構造体を製造するといった観点からは、コーゼライト粉末のタップかさ密度は $1.34 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $1.39 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが更に好ましい。なお、本発明の第一の製造方法においてはコーゼライト粉末のタップかさ密度の上限値については特に限定されないが、実質的な取扱い性等を考慮すると $1.50 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましい。また、本発明の第一の製造方法においては、その効果、調製の容易さ、及びコスト等の観点から、本質的に、所定のタップかさ密度である主成分としてのコーゼライト粉末と、水とからなるコート材を用いることが好ましい。

#### 【0059】

また、第一の製造方法においては、コート材に含まれるコーゼライト粉末の平均粒子径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、前記コーゼライト粉末全体に対する含有割合( $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合A)が80質量%以下であることが好ましく、平均粒子径が $25 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aが80質量%以下であることが更に好ましく、平均粒子径が $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aが78質量%以下であることが特に好ましい。このように、コーゼライト粉末の平均粒子径と $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aが、タップかさ密度と同時に規定されたコーゼライト粉末を主成分として含むコート材を使用することにより、セル構造体への水分の吸収が更に効果的に抑制され、その後の乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が更に生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が更に生じ難くなるといった効果を奏する。特に、コーゼライト粉末の平均粒子径が $25 \sim 55 \mu\text{m}$ であると、例えば $80^\circ\text{C}$ 以上の加熱状況下で急速に乾燥した場合であってもクラック等の不具合の生じ難い外壁を形成することができ、また、耐熱衝撃性にも優れたセラミックスハニカム構造体を製造することができるために好ましい。

#### 【0060】

コーゼライト粉末の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要が生じたりするために好ましくなく、 $55 \mu\text{m}$ 超であると、コート材がスラリー状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化する場合があるために好ましくない。また、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aが80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Aの下限値については特に限定されないが、セル構造体のコート材が塗布された面においてコーゼライト粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。

#### 【0061】



次に、本発明の第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法（以下、単に「第二の製造方法」ともいう）について説明する。本発明の第二のセラミックスハニカム構造体の製造方法は、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるコート材を塗布し、塗布したコート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であり、セラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、セラミックス粉末に含まれる、その粒子径が $44 \mu\text{m}$ 以下である粉末成分の、セラミックス粉末全体に対する割合（ $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合B）が、80質量%以下である。以下、その詳細について説明する。

#### 【0062】

第二の製造方法において用いるセル構造体や、製造されるセラミックスハニカム構造体の全体的な構成自体は、既に述べた第一の製造方法の実施形態で用いたものと同様である（図1、図2参照）。第二の製造方法では、図2に示すように、セル構造体1の外周を被覆するように、主成分としてのセラミックス粉末と水とを含んでなるコート材を塗布し、これを乾燥及び／又は焼成することにより外壁5を形成するが、このとき用いるコート材に主成分として含まれる前述のセラミックス粉末の平均粒子径が $20 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが80質量%以下である。

#### 【0063】

平均粒子径が前記数値範囲内であるとともに、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが前記数値以下である、主成分としてのセラミックス粉末と、水とを含んでなるスラリー状（又はペースト状）のコート材をセル構造体の外周に塗布すると、コート材が多孔質体に接触することにより、まずコート層が形成される。コート層が形成された直後、この多孔質体であるセル構造体にコート層に含まれる水分の一部が吸収されるが、それに伴って、コート層に含まれるセラミックス粉末のうちの微細な成分（微粒子）と粗大な成分（粗粒子）により、コート層に接した多孔質体の面の極近傍に、薄い緻密層が形成される。形成された緻密層は、セル構造体による水分の更なる吸収を抑制するため、コート材により形成されたコート層内の急激な水分移動が抑制され、塗布されたコート材により形成されたコート層内の各部位で水分含有率差が発生し難くなる。この結果、乾燥工程におけるコート層内の各部位での収縮差が生じ難くなり、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ難くなるといった効果を奏する。

#### 【0064】

また、形成された緻密層が、セル構造体による水分の吸収を抑制するため、コート材の粘度の急激な上昇に伴う塗工性の悪化を抑える。従って、本発明の第二の製造方法によれば、良好な塗工性を保ったままコート材を塗布することができるために、外壁に不具合のないセラミックスハニカム構造体を高い歩留りで良好に製造することができる。

#### 【0065】

主成分としてコート材に含まれるセラミックス粉末の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 未満であると、コート材の粘性が高くなり塗工性が悪化したり、コート材の粘性を低下させるために水分量を多くする必要が生じたりするために好ましくなく、 $50 \mu\text{m}$ 超であると、コート材がスラリー状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化する場合があるために好ましくない。また、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが80質量%超であると、形成される外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。なお、本発明の第二の製造方法においては $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bの下限值については特に限定されないが、セル構造体のコート材が塗布された面においてセラミックス粉末の緻密層が形成されること等を考慮すると50質量%以上であることが好ましい。また、本発明の第二の製造方法においては、その効果、調製の容易さ、及びコスト等の観点から、本質的に、所定の平均粒子径、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが所定の割合である主成分としてのセラミックス粉末と、水とからなるコート材を用いることが好ましい。

#### 【0066】

外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離等の不具合の発生をより効果的に抑制し、更に歩留り良好にセラミックスハニカム構造体を製造するといった観点からは、セラミックス粉末の平均粒子径が $25 \sim 55 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが80質量%以下であることが好ましく、平均粒子径が $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $44 \mu\text{m}$ 以下粉末成分含有割合Bが78質量%以下であることが更に好ましい。特に、セラミックス粉末の平均粒子径が $25 \sim 55 \mu\text{m}$ であると、例えば $80^\circ\text{C}$ 以上の加熱状況下で急速に乾燥した場合であってもクラック等の不具合の生じ難い外壁を形成することができ、また、耐熱衝撃性にも優れたセラミックスハニカム構造体を製造することができるために好ましい。

#### 【0067】

本発明の第二の製造方法において用いるコート材に含まれるセラミックス粉末としては、コージェライト、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、若しくはチタニア等のセラミックスからなる粉末、又はこれらの2種以上を組み合わせる粉末を挙げることができ、コート材が塗布されるセル構造体の材質に合わせて適宜選択することでコート材の親和性を向上させることができる。

#### 【0068】

また、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法においては、コート材が、セラミックスファイバ、シリカゾル、及びアルミナゾルからなる群より選択される少なくとも一種を更に含んでなることが好ましい。コート材にセラミックスファイバを含ませることにより、セラミックスハニカム構造体の外壁を高強度にすることができ、塗布したコート材を高温で乾燥等した場合にもクラックの発生等をより効果的に防止することができるために好ましい。また、シリカゾルやアルミナゾル等のコロイド状酸化物を含ませることにより、乾燥・脱水することによりセラミックス粉末（又はコージェライト粉末）と結合した、耐熱性等に優れた強固な外壁を形成することができる。特に、シリカゾルやアルミナゾルは、 $150^\circ\text{C}$ 以上で乾燥することによって不可逆的な結合をすることから、外壁を化学耐久性にも優れたものとすることができる。なお、セラミックスファイバとしては、アルミノシリケートや炭化珪素等からなるものを好適例として挙げることができる。

#### 【0069】

本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法において用いる、セル構造体のセルの断面形状に特に制限はないが、製作上の観点から、例えば図2に示すような四角形をはじめとして、三角形、六角形、又はコルゲート形状のうちのいずれかの形状のものをを用いることが好ましい。更に、用いるセル構造体の断面形状についても特に制限はなく、例えば図2に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、若しくは三角・略三角・四角・略四角形状等の多角形状、又は異形状のものをを用いることが好ましい。

#### 【0070】

次に、図1に示すセル構造体1の製造方法を例に挙げ、本発明において用いることのできるセル構造体の製造方法について説明する。なお、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法においては、用いることのできるセル構造体の製造方法について特に制限はなく、以下に示すような製造方法を採用すればよい。

#### 【0071】

適当な硬度に調整した坯土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度となるように押出し可能な口金を用いて押出成形し、乾燥及び焼成することにより、セラミックスからなるハニカム構造の焼結体を得ることができる。次いで、適当な研削加工方法により焼結体の外周部を研削加工して除去すれば、図1に示すようなセル構造体1を製造することができる。

#### 【0072】

なお、例えば図3に示すように、セル構造体1を、複数のセル3の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部10によって目封じした構造としてもよい。このような

構造のセル構造体 1 の入口側端面 B から被処理ガス  $G_1$  をセル 3 に導入すると、ダストやパティキュレートが隔壁 4 において捕集される一方、多孔質の隔壁 4 を透過して隣接するセル 3 に流入した処理済ガス  $G_2$  が出口側端面 C から排出されるため、被処理ガス  $G_1$  中のダストやパティキュレートが分離された処理済ガス  $G_2$  を得ることができる。即ち、図 3 に示すような構造のセル構造体 1 を用いれば、フィルタとしての機能を有するセラミックスハニカム構造体を製造することができる。

#### 【0073】

上記のような目封じ部を有するセル構造体を製造するには、例えば押出成形後の段階又は乾燥後の段階で、所定のセルの開口部に目封じ材を導入すればよい。目封じ材としては、熱膨張率の相違等を考慮し、セル構造体を構成する材質と同材質のものをを用いることが好ましい。目封じ材の導入後、乾燥及び焼成して焼結体とし、次いで、適当な研削加工方法により焼結体の外周部を研削加工して除去すれば、図 3 に示すようなセル構造体 1 を製造することができる。

#### 【実施例】

#### 【0074】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0075】

(セル構造体の製造)

タルク、カオリン、アルミナ、シリカ等を、焼成後の組成がコージェライトの理論組成 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) となるように混合したコージェライト原料粉末に、成形助剤、造孔剤、及び水を加え、混合・混練してなる坏土を押出成形し、乾燥することによって、ハニカム構造の乾燥体を製造した。この乾燥体については、複数のセル 3 の開口部に目封じ材を導入し、再度乾燥することによって、複数のセル 3 の入口側端面 B と出口側端面 C とを互い違いに目封じ部 10 によって目封じした構造の目封じ乾燥体とした (図 3 参照)。この目封じ乾燥体を焼成して焼結体とした後、外周部を研削加工により除去して外径を調整し、外径 265 mm のセル構造体 1 を製造した。なお、このセル構造体 1 の長さ (BC 間距離) は 178 mm、隔壁厚さは 0.43 mm、セルピッチは 2.5 mm である。

#### 【0076】

(実施例 1～9、比較例 1, 2 (コート材の調製))

タップかさ密度、平均粒子径、及び  $4.4\text{ }\mu\text{m}$  以下粉末成分含有割合 (A, B) が異なるコージェライト粉末を主成分として、コート材 (実施例 1～9、比較例 1, 2) を調製した。コート材に含まれる成分、及び各成分の配合割合 (質量%) を表 1 に示す。また、コージェライト粉末のタップかさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )、及び  $4.4\text{ }\mu\text{m}$  以下粉末成分含有割合 (A, B) (質量%) を表 2 に示す。なお、使用したコージェライト粉末の各種物性値の測定方法を以下に示す。

#### 【0077】

[タップかさ密度]: JIS R 1628-1997 「ファインセラミックス粉末のかさ密度測定方法」の定容積測定法に従って測定した。

#### 【0078】

[平均粒子径、及び粒子径が  $4.4\text{ }\mu\text{m}$  以下である粉末成分の、セラミックス (コージェライト) 粉末全体に対する割合 ( $4.4\text{ }\mu\text{m}$  以下粉末成分含有割合 (A, B))]: JIS R 1629-1997 「ファインセラミックス原料のレーザ回折・散乱法による粒子径分布測定方法」に従って測定した。なお、測定装置は LA-910 ((株)堀場製作所製)を使用した。

#### 【0079】



【表 1】

成分	配合割合 (質量%)
コーゼライト粉末	60.0
シリカゾル (コロイダルシリカ)	18.0
セラミックスファイバ	3.0
分散剤	0.6
有機バインダ	0.2
防腐剤	0.2
水	18.0

【0080】

【表 2】

コート材	タップかさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	44 $\mu\text{m}$ 以下粉末成分 含有割合 (A, B) (質量%)
比較例1	1.27	22.3	84
実施例1	1.34	22.1	80
実施例2	1.39	22.9	77
実施例3	1.44	21.0	78
実施例4	1.45	26.3	67
実施例5	1.45	24.7	73
実施例6	1.43	25.5	70
実施例7	1.44	31.2	63
実施例8	1.40	42.9	54
実施例9	1.42	54.5	47
比較例2	1.39	65.0	42

【0081】

(実施例10～18、比較例3、4 (セラミックスハニカム構造体の製造))

所定の外周コート機を使用して、前述のセル構造体の外周を被覆するようにコート材 (実施例1～9、比較例1、2) を塗布した後、室温条件下で約20時間乾燥することにより、塗布したコート材を硬化させて外壁を形成し、外径266.6mm×長さ178mm、外壁厚0.8mmのセラミックスハニカム構造体 (実施例10～18、比較例3、4 (n=3)) を製造した。

【0082】

(剥れ部発生数の測定)

実施例10～18、比較例3、4 (n=3 (No. 1～3)) のセラミックスハニカム構造体について、外周コート機を使用してコート材を塗布するに際して生じた、目視で確認できる剥れ部の数 (剥れ部発生数 (箇所)) を測定した。結果を表3に示す。

【0083】

(表面粗さの測定)

実施例10～18、比較例3、4 (n=5) のセラミックスハニカム構造体の表面粗さ Ra ( $\mu\text{m}$ ) を、JIS B0601「表面粗さ一定義及び表示」に従って測定した。結果を表3に示す。

## 【0084】

(クラック数の測定)

製造した実施例10～18、比較例3、4のセラミックスハニカム構造体の外壁に生じた、目視で確認できるクラック数(本)を測定した。結果を表3(「初期」の欄)に示す。また、各セラミックスハニカム構造体について所定の耐熱衝撃性試験を500～650℃の温度で実施し、試験後における外壁に生じたクラック数(本)を測定した。結果を表3に示す。なお、耐熱衝撃性試験の実施方法を以下に示す。

## 【0085】

[耐熱衝撃性試験]: JASO M 505-87「自動車排気ガス浄化触媒用セラミックスモノリス担体の試験方法」の耐熱衝撃性試験方法に従って実施した。

## 【0086】

【表 3】

	使用したコート材	剥れ部発生数 (箇所)			表面粗さ Ra (μm)	クラック数 (本)				
		No. 1	No. 2	No. 3		初期	500℃	550℃	600℃	650℃
比較例3	比較例1	3	5	2	3.9~4.8	35	46 (11)	57 (11)	59 (2)	64 (6)
実施例10	実施例1	0	0	0	5.9~8.2	3	3 (0)	3 (0)	4 (1)	5 (1)
実施例11	実施例2	0	0	0	6.5~8.1	0	0 (0)	1 (1)	1 (0)	2 (1)
実施例12	実施例3	0	0	0	5.1~7.7	1	1 (0)	1 (0)	1 (0)	1 (0)
実施例13	実施例4	0	0	0	9.5~14.5	0	0 (0)	0 (0)	1 (1)	1 (0)
実施例14	実施例5	0	0	0	8.0~11.1	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
実施例15	実施例6	0	0	0	8.1~10.8	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
実施例16	実施例7	0	0	0	13.5~18.2	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
実施例17	実施例8	0	0	0	25.0~30.2	0	0 (0)	1 (1)	1 (0)	1 (0)
実施例18	実施例9	0	0	0	42.3~48.7	0	1 (1)	2 (1)	2 (0)	2 (0)
比較例4	比較例2	1	3	2	55.2~64.3	0	2 (2)	3 (1)	3 (0)	5 (2)

\* : カッコ内の数値は、一段階低い試験温度におけるクラック数 (但し、「500℃」の欄については「初期」のクラック数) からみたクラックの増加数 (本) を示す数値である。

【0087】

(実施例 19 ~ 27、比較例 5, 6 (セラミックスハニカム構造体の製造))

その外周を被覆するようにコート材を塗布したセル構造体の乾燥を、80℃で約1時間熱風乾燥すること以外は、前述の実施例 10 ~ 18、比較例 3, 4 の場合と同様の操作により、外径 266.6 mm × 長さ 178 mm、外壁厚 0.8 mm のセラミックスハニカム

構造体（実施例19～27、比較例5、6）を製造した。また、上述した「表面粗さの測定」に従って、各セラミックスハニカム構造体の外壁の表面粗さを測定した。結果を表4に示す。なお、上述した「クラック数の測定」に従って、各セラミックスハニカム構造体の外壁に生じた、目視で確認できるクラック数（本）を測定した。結果を表4（「初期」の欄）に示す。また、各セラミックスハニカム構造体について上述の耐熱衝撃性試験を500～650℃の温度で実施し、試験後における外壁に生じたクラック数（本）を測定した。結果を表4に示す。

【0088】

【表4】

	使用したコート材	表面粗さ Ra (μm)	クラック数 (本)				
			初期	耐熱衝撃性試験後*			
				500℃	550℃	600℃	650℃
比較例5	比較例1	4.5～4.9	144	220 (76)	253 (33)	未評価	未評価
実施例19	実施例1	5.2～7.9	121	198 (77)	209 (11)	未評価	未評価
実施例20	実施例2	6.5～8.0	96	150 (54)	168 (18)	未評価	未評価
実施例21	実施例3	5.0～8.0	128	208 (80)	253 (45)	未評価	未評価
実施例22	実施例4	8.9～15.2	4	8 (4)	9 (1)	12 (3)	12 (0)
実施例23	実施例5	7.8～11.2	33	48 (15)	55 (7)	59 (4)	70 (11)
実施例24	実施例6	8.0～11.2	6	8 (2)	8 (0)	9 (1)	9 (0)
実施例25	実施例7	14.5～19.3	2	2 (0)	2 (0)	3 (1)	3 (0)
実施例26	実施例8	25.2～30.1	0	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
実施例27	実施例9	40.4～49.5	0	0 (0)	1 (1)	2 (1)	3 (1)
比較例6	比較例2	52.3～70.2	0	1 (1)	1 (0)	1 (0)	3 (2)

\* : カッコ内の数値は、一段階低い試験温度におけるクラック数（但し、「500℃」の欄については「初期」のクラック数）からみたクラックの増加数（本）を示す数値である。

【0089】

表3に示す結果から明らかなように、比較例1、2のコート材を塗布するに際して生じた剥れ部の数は1～5箇所であったのに対し、実施例1～9のコート材を塗布するに際しては、剥れ部が全く生じなかった。比較例1のコート材は、セル構造体に急速に水分を奪

われて粘度が急激に上昇して伸び難くなり、塗工性が低下したために剥れ易くなったものと考えられる。比較例 2 のコート材は、コート材がスラリー状又はペースト状にならず、流動性及び濡れ性が悪化し、塗工性が悪化したために剥れ易くなったものと考えられる。また、実施例 1～9 のコート材を用いた実施例 10～18 のセラミックスハニカム構造体の外壁に生じたクラック数（耐熱衝撃性試験前）は、比較例 3 のセラミックスハニカム構造体の外壁に生じたクラック数（耐熱衝撃性試験前）と比較して極めて少ないことが判明した。更に、実施例 10～18 のセラミックスハニカム構造体は、耐熱衝撃性試験後においても、顕著なクラック数の増加が認められなかった。これは、初期段階（耐熱衝撃性試験前）におけるクラックがなかった（又は極端に少なかった）ために、このようなクラックを起点として新たなクラックが進展することがなく、耐熱衝撃性に優れた外壁が形成されたためと考えられる。

#### 【0090】

また、表 4 に示すように、含まれるコーゼライト粉末の平均粒子径が  $25 \sim 55 \mu\text{m}$  である、実施例 4、及び 6～9 のコート材を用いて製造した実施例 22、及び 24～27 のセラミックスハニカム構造体は、これらの外壁が、加熱状況下で急速に乾燥されることにより形成されたものであってもクラック数が少なく、また、耐熱衝撃性にも極めて優れていることが判明した。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0091】

本発明のセラミックスハニカム構造体は、例えば自動車排ガス等を浄化する触媒を担持するための触媒担体、又は排ガス中の微粒子を捕集するためのフィルタとして好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0092】

【図 1】セル構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 2】セラミックスハニカム構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

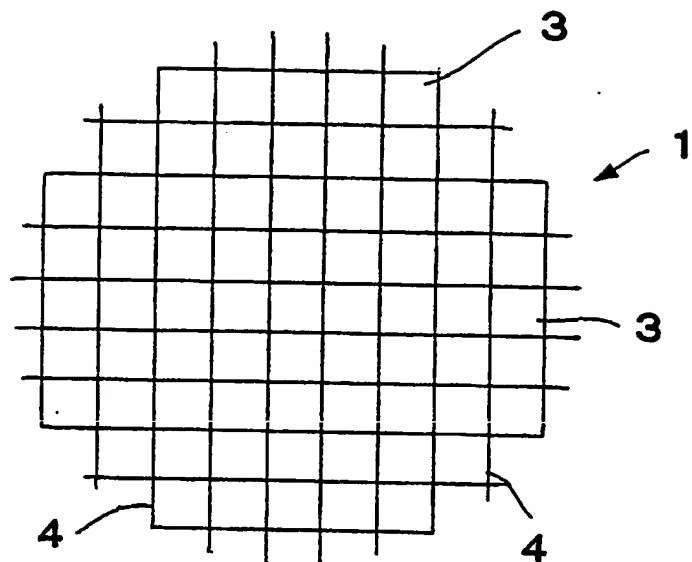
【図 3】複数のセルを互い違いに目封じ部によって目封じした構造のセル構造体の模式的断面図である。

#### 【符号の説明】

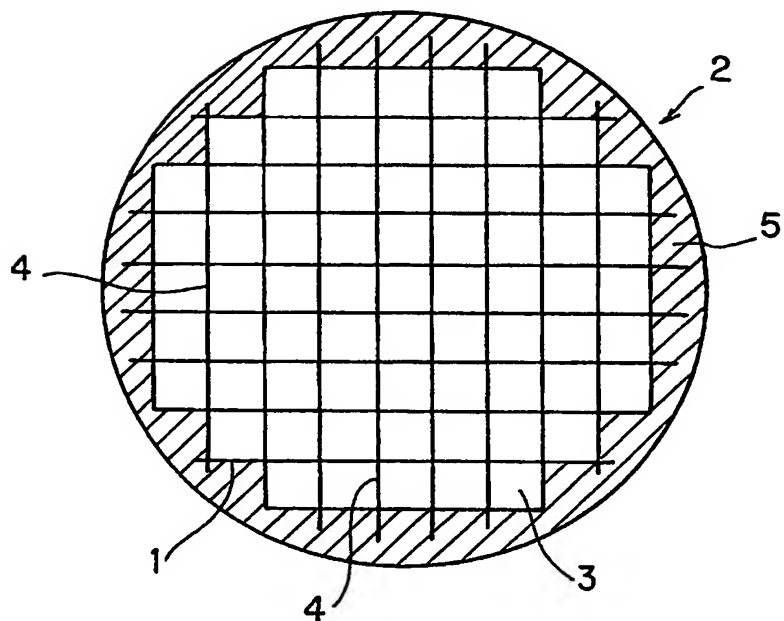
#### 【0093】

1…セル構造体、2…セラミックスハニカム構造体、3…セル、4…隔壁、5…外壁、10…目封じ部、B…入口側端面、C…出口側端面、 $G_1$ …被処理ガス、 $G_2$ …処理済ガス。

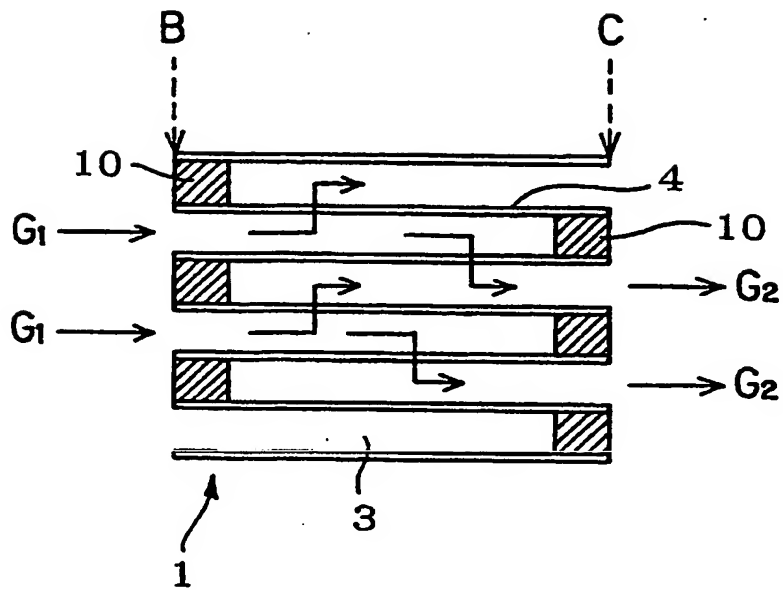
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【図 3】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】**例えばセラミックスからなる多孔質体の表面等に、クラックの発生、剥離等の不具合が生じ難く、製造歩留り良好に塗工壁（外壁）を形成することができるコート材、及び外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いセラミックスハニカム構造体、並びに外壁におけるクラックの発生、外壁の剥離等の不具合が発生し難いセラミックスハニカム構造体を歩留り良好に製造することが可能なセラミックスハニカム構造体の製造方法を提供する。

**【解決手段】**タッパかさ密度が  $1.3 \text{ g/cm}^3$  以上である主成分としてのコーージェライト粉末と、水とを含んでなるコート材を、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する、多孔質体からなるセル構造体の外周を被覆するように塗布し、塗布したコート材を乾燥及び／又は焼成することにより外壁を形成してセラミックスハニカム構造体を製造する。

**【選択図】** なし



特願 2 0 0 3 - 4 2 1 0 7 9

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**